

**Aq. compsn. for redn. stage of permanent shaping of keratin fibres, esp. human hair - contg. heterocyclic thiol as reducing agent, avoiding unpleasant mercaptan smell, and new methane thiol derivs.**

Patent Number: DE4326974

Publication date: 1994-05-05

Inventor(s): MOELLER HINRICH DR (DE); KAHRE JOERG DR (DE)

Applicant(s): HENKEL KGAA (DE)

Requested Patent: ☐ DE4326974

Application Number: DE19934326974 19930811

Priority Number(s): DE19934326974 19930811

IPC Classification: C07D317/20; C07D319/06; C07D249/12; A61K7/09; C07D257/04; C07D213/89; C07D307/68

EC Classification: A61K7/09B, C07D257/04D2C3, C07D213/89B, C07D307/68, C07D317/22, C07D319/06, C07D249/12

Equivalents:

---

#### Abstract

---

Use of aq. media for the reducing stage of the permanent shaping of keratin fibres, esp. human hair, the reducing agent is a heterocyclic thiol of formula X-A-SM (I). X is heterocyclic gp. contg. at least 1 C, and 1-4 N and/or 1-2 O, and opt. substd. with OH, halogen, oxo, COOH, or 1-4C alkyl or hydroxyalkyl gps.; A is 1-4C alkylene gp.; M is H, alkali(ne earth), NH<sub>4</sub> where 1 or more H may be replaced by 1-4C (hydroxy)alkyl.

USE/ADVANTAGE - Operation of the redn. stage of permanent shaping of keratin fibres, using (I) as reducing agent. Good results were obtd. without the unpleasant smell of mercaptans.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 43 26 974 A 1**

⑤① Int. Cl. 5:  
**C 07 D 317/20**  
C 07 D 319/06  
C 07 D 249/12  
A 61 K 7/09  
C 07 D 257/04  
C 07 D 213/89  
C 07 D 307/68

②① Aktenzeichen: P 43 26 974.5  
②② Anmeldetag: 11. 8. 93  
④③ Offenlegungstag: 5. 5. 94

DE 43 26 974 A 1

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

⑦① Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:  
Möller, Hinrich, Dr., 40789 Monheim, DE; Kahre,  
Jörg, Dr., 40789 Monheim, DE

⑤④ Dauerwellmittel

⑤⑦ Bei Verwendung von wäßrigen Mitteln zur Durchführung der reduzierenden Stufe bei der Verformung von Keratinfasern, die als Reduktionsmittel ein heterocyclisches Thiol der Formel (I)

X - A - SM

enthalten, in der X steht für einen heterocyclischen Rest, der neben mindestens einem Kohlenstoffatom 1-4 Stickstoffatome und/oder 1-2 Sauerstoffatome und/oder 1-2 Schwefelatome im Ring enthält und Substituenten, ausgewählt aus Hydroxy-, Halogen-, Oxo-, Carboxyl-, niederen (C<sub>1-4</sub>) Alkyl- und niederen (C<sub>1-4</sub>) Hydroxyalkyl-Gruppen tragen kann, A für eine Alkylengruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und M für Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder eine Ammoniumgruppe, bei der ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppen mit 1-4 Kohlenstoffatomen ersetzt sind, werden gute Umformleistungen erzielt, ohne daß es zu Geruchsproblemen kommt. Besonders geeignete Ringsysteme sind Tetrazole, Triazolinone und Pyridin-N-oxide.

DE 43 26 974 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 03. 94 408 018/553

13/54

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung wäßriger Mittel zur Durchführung der reduzierenden Stufe eines Verfahrens zur dauerhaften Verformung von Keratinfasern, insbesondere von menschlichen Haaren.

Das Einbringen oder Entfernen von Krausen und Wellen und die Verstärkung einer bereits vorhandenen natürlichen Wellung sind wichtige Verfahren zur Behandlung von Keratinfasern. In der dekorativen Kosmetik wird für eine dauerhafte, d. h. den üblichen atmosphärischen Einwirkungen widerstehende Wellung die Verformung mittels einer reversiblen Spaltung von im Haar vorhandenen Disulfid-Brücken durchgeführt. Dabei wird das Haar in einem ersten Schritt mit einer Zubereitung behandelt, die Reduktionsmittel enthält. Aufgrund der so

erzielten Spaltung der Disulfidbrücken werden die Haare weich und leicht verformbar. Nach einer Zwischenspülung werden die Haare zur Schließung der Disulfidbrücken mit einem Oxidationsmittel behandelt, wobei die gewünschte Formgebung durch Verwendung von beispielsweise Wicklern oder Papilloten erzielt wird.

Trotz der weiten Verbreitung dieses als Dauerwelle bezeichneten Verfahrens müssen nach wie vor Hilfsmittel eingesetzt werden, die hinsichtlich einer Reihe von Punkten nicht als optimal angesehen werden können. Als Reduktionsmittel werden heute fast ausschließlich Thioglykolsäure oder deren Salze oder Ester verwendet. Die entsprechenden, leicht alkalisch eingestellten Zubereitungen zeigen zwar die gewünschte Reduktionsleistung, können jedoch das behandelte Haar schädigen, was sich beispielsweise in vermehrt auftretendem Haarbruch äußert. Vielfach belasten diese Mittel auch in ungewünschter Weise die Kopfhaut. Schließlich erfordert der unangenehme Geruch der verwendeten Reduktionsmittel eine intensive Parfümierung der Produkte.

Es gab daher eine Reihe von Versuchen, verbesserte Reduktionsmittel oder Zubereitungen zu entwickeln. Diese Versuche führten jedoch nicht zu befriedigenden Ergebnissen.

So verringert eine saure Einstellung der Zubereitungen zwar die Schäden an Haar und Kopfhaut, jedoch ist die Reduktionswirkung am Haar unzureichend, so daß die Wellungen zu weich sind und die Dauerwelle nur wenig haltbar ist. Die Verwendung anderer Reduktionsmittel führte entweder, wie beim Cystein, zu ungenügenden Umformleistungen oder war mit einer Reihe weiterer Probleme verbunden. Der Einsatz von Thioglycerin, das gute Umformungsleistungen zeigt, ist beispielsweise toxikologisch bedenklich. Andere, von ihrer Wirksamkeit her ausreichende Verbindungen wie beispielsweise Thioglycolamide werden als sehr instabil gegen Oxidationsmittel bzw. als extrem übelriechend bezeichnet und wirken sensibilisierend. Andere Lösungsmöglichkeiten sind beispielsweise in der europäischen Offenlegungsschrift 261 387, der japanischen Patentanmeldung 57/62217 und der deutschen Offenlegungsschrift 38 33 681 offenbart. Informationen zu dieser Problematik sind auch dem "Handbuch der Kosmetik und Riechstoffe" von H. Janistyn, Dr. Alfred Hüthig Verlag Heidelberg, 2. Auflage, 1973, in Band III auf den Seiten 353 und folgenden, zu entnehmen.

Es wurde nun gefunden, daß bei Verwendung bestimmter heterocyclischer Thiole als Reduktionsmittel gute Verformungsleistungen erzielt werden können, ohne daß der sehr unangenehme Mercaptan-Geruch auftritt.

Die Erfindung betrifft daher die Verwendung wäßriger Mittel zur Durchführung der reduzierenden Stufe eines Verfahrens zur dauerhaften Verformung von Keratinfasern, insbesondere von menschlichen Haaren, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Reduktionsmittel ein heterocyclisches Thiol der Formel (I),

X — A — SM (I)

in der X steht für einen heterocyclischen Rest, der neben mindestens einem Kohlenstoffatom 1—4 Stickstoffatome und/oder 1—2 Sauerstoffatome und/oder 1—2 Schwefelatome im Ring enthält und Substituenten, ausgewählt aus Hydroxy-, Halogen-, Oxo-, Carboxyl-, niederen ( $C_{1-4}$ ) Alkyl- und niederen ( $C_{1-4}$ ) Hydroxyalkyl-Gruppen tragen kann, A für eine Alkylengruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und M für Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder eine Ammoniumgruppe, bei der ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppen mit 1—4 Kohlenstoffatomen ersetzt sind, enthalten.

Insoweit Stickstoffatome im heterocyclischen Ringsystem oder die Substituenten noch acide Protonen tragen, sollen auch die entsprechenden Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze, bei der ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppen mit 1—4 Kohlenstoffatomen ersetzt sind, unter die Definition der Formel (I) fallen.

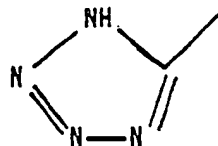
Diese erfindungsgemäß verwendbaren wäßrigen Mittel werden im weiteren auch als Wellösungen bezeichnet.

Eine Vielzahl bekannter heterocyclischer Ringsysteme können erfindungsgemäß eingesetzt werden. Zu diesen gehören sowohl ungesättigte oder gesättigte aliphatische als auch aromatische Systeme. Aus Gründen der Stabilität und der praktischen Verfügbarkeit sind Substanzen mit solchen Ringsystemen bevorzugt, die 5 bis 7 Atome im Ring enthalten. Ringsysteme mit 5 oder 6 Atomen im Ring sind besonders bevorzugt.

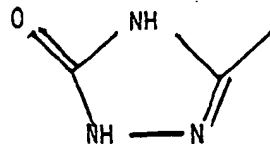
Wenngleich die Verbindungen erfindungsgemäß geeignet sind, die sowohl Stickstoffatome als auch Sauerstoffatome und/oder Schwefelatome im Ring aufweisen, so sind doch solche Verbindungen bevorzugt, die neben Kohlenstoff nur Stickstoff oder nur Sauerstoff im Ring enthalten.

Verbindungen mit den folgenden heterocyclischen Resten haben sich als besonders wirksam erwiesen:

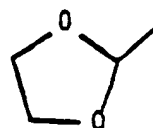
(II) Tetrazol-5-yl



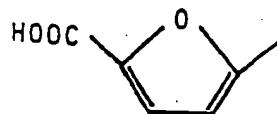
(III) 1H-1,2,4-Triazolin-5-on-3-yl



(IV) 1,3-Dioxolan-2-yl



(V) 2-Furancarbonsäure-5-yl

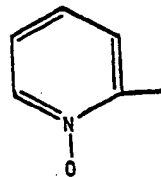


(VI) 5-Hydroxy-1,3-dioxan-2-yl

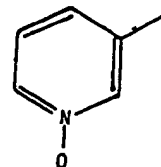


und

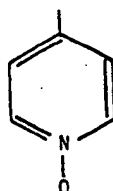
(VII) Pyridin-N-oxid-2-yl



(VIII) Pyridin-N-oxid-3-yl



(IX) Pyridin-N-oxid-4-yl



Mercapto-Verbindungen mit den heterocyclischen Resten (III) bis (IX) sind bevorzugt. Erfindungsgemäß können aber auch Verbindungen mit Ringsystemen analog Formeln (III) bis (IX) eingesetzt werden, bei denen ein oder gegebenenfalls mehrere Wasserstoffatome durch Alkylgruppen oder Hydroxyalkylgruppen substituiert sind. Hydroxymethylgruppen stellen, insbesondere im Falle von Ringsystemen des Typs (IV), bevorzugte Substituenten dar.

Bevorzugte Gruppen A sind Methylen sowie die linearen Gruppen Ethylen Propylen und Butylen. Verbindungen der Formel (I), bei denen A für eine Methylengruppe steht, zeichnen sich durch besonders gute Eigenschaften aus und sind daher besonders bevorzugt.

Bevorzugte Gruppen M sind Wasserstoff, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Ammonium sowie Mono-, Di- und Triethanolammonium. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind solche Verbindungen, bei denen M für Wasserstoff steht.

Die Verbindungen der Formel (I), die ein Ringsystem gemäß Formel (II) enthalten sind literaturbekannt. Ein Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen kann der europäischen Patentanmeldung EP-A-186 426 (Bei-

spiel 3A) entnommen werden.

Aus dieser Verbindungsklasse ist 5-Tetrazolylmethanthiol eine erfindungsgemäß besonders bevorzugte Verbindung.

Ebenfalls literaturbekannt sind die Verbindungen der Formel (I), die ein Ringsystem gemäß Formel (III) enthalten. Ein Herstellungsverfahren ist beispielsweise in Khim. Geterotsikl. Soedin 1970 (7), 991 beschrieben.

Eine erfindungsgemäß besonders geeignete Verbindung aus dieser Substanzklasse ist das 3-Mercaptomethyl-1H-1,2,4-triazolin-5-on.

Ein Herstellungsverfahren für Verbindungen der Formel (I), bei denen X für eine Gruppe (IV) steht, kann beispielsweise der europäischen Patentanmeldung EP-A-288 871 entnommen werden.

Eine erfindungsgemäß besonders geeignete Verbindung aus dieser Substanzklasse ist das 2-Mercaptomethyl-1,3-dioxolan. Weiterhin besonders geeignet ist das 4-Hydroxymethyl-1,3-dioxolan-2-yl-methanthiol. Diese Verbindung ist neu und kann beispielsweise durch Umsetzung von 2-Brommethyl-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolan mit Kaliumthioacetat erhalten werden. Einzelheiten zu dieser Synthese können dem Beispielteil entnommen werden.

Verbindungen der Formel (I), bei denen X für eine Gruppe (V) steht, sind Derivate der 2-Furancarbonsäure. Ein Herstellungsverfahren für diese Substanzen kann dem J. Amer. Chem. Soc. 71, 2270 (1949) entnommen werden.

5-Mercaptomethyl-2-furan-carbonsäure ist eine erfindungsgemäß besonders bevorzugte Verbindung aus dieser Substanzklasse.

Verbindungen der Formel (I), die ein Ringsystem gemäß Formel (VI) enthalten, sind ebenfalls neu und können durch Umsetzung der entsprechenden 2-Brommethyl-5-hydroxy-1,3-dioxane mit Kaliumthioacetat erhalten werden. Einzelheiten können dem Beispielteil entnommen werden.

5-Hydroxy-1,3-dioxan-2-yl-methanthiol ist eine erfindungsgemäß besonders bevorzugte Verbindung aus dieser Substanzklasse.

Die Herstellung von Verbindungen der Formel (I), die ein Ringsystem gemäß Formel (VII), (VIII) oder (IX) enthalten, kann der Literatur, z. B. Eur. J. Med. — Chim. Ther. 18(6), 515 (1983), entnommen werden. Die Vertreter dieser Substanzklassen können sowohl als freies N-Oxid als auch in Salzform verwendet werden. Bevorzugte Salze sind die Hydroxide, Halogenide, Hydrogensulfate, Sulfate und Sulfonate. Letztere können einen niederen (C<sub>1-4</sub>) Alkyl- oder einen Arylrest enthalten.

2-Mercaptomethyl-pyridin-N-oxid ist ein erfindungsgemäß besonders geeigneter Vertreter dieser Substanzklasse.

Verbindungen, die ein Ringsystem X der Formeln (II), (III), (VII), (VIII) oder (IX) aufweisen, sind erfindungsgemäß besonders bevorzugt.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Wellösungen enthalten die Verbindungen der Formel (I) üblicherweise in Mengen von 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel. Als besonders vorteilhaft haben sich Wellösungen erwiesen, die die Verbindungen der Formel (I) in Mengen von 2 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Die erfindungsgemäßen Wellösungen können eines oder mehrere der heterocyclischen Thiole der Formel (I) als alleinige(s) Reduktionsmittel enthalten. Es ist jedoch auch möglich, diese Verbindungen in Kombination mit den üblicherweise als Reduktionsmittel eingesetzten Mercapto-Verbindungen zu verwenden. Als weitere Reduktionsmittel werden bevorzugt Thioglykolsäure, Thiomilchsäure, 3-Mercaptopropionsäure, Cystein, die physiologisch verträglichen Salze und Ester dieser Säuren, Cysteamin, Mercaptoethanol, Thioglycerin und anorganische Sulfite verwendet. Als besonders geeignet hat sich die Kombination der heterocyclischen Thiole der Formel (I) mit Thioglykolsäure oder deren Alkali- oder Ammoniumsalz erwiesen.

Neben den keratinreduzierenden Wirkstoffen können die erfindungsgemäßen Wellösungen alle Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, die für die gewünschte Zubereitungsform notwendig oder geeignet sind. Solche Hilfs- und Zusatzstoffe sind in erster Linie keratinerweichende Verbindungen, oberflächenaktive Stoffe, Konsistenzgeber, Überfettungsmittel, Komplexbildner, haarpflegende und haaravivierende Komponenten, Verbindungen zur Einstellung des gewünschten pH-Wertes, Verdickungsmittel, Duftstoffe, Lösungsvermittler, Farbstoffe und Trübungsmittel.

Erfindungsgemäß geeignete keratinerweichende Substanzen sind beispielsweise Harnstoff, Harnstoffderivate, Guanidiniumsalze, Alkalicarbonat, Ammoniumcarbonat, Glycerin und Glykolether, z. B. Propylenglykolmonomethylether.

Als oberflächenaktive Stoffe können anionische, amphotere, zwitterionische, kationische und nichtionogene Tenside verwendet werden.

Bevorzugte Anionentenside sind Fettalkoholsulfate, Fettalkoholethersulfate, Alkylarylsulfonate, Ethercarbonsäure, lineare Alkylsulfonate, lineare  $\alpha$ -Olefin-sulfonate,  $\alpha$ -Sulfofettsäuremethylester, Sulfosuccinate und Seifen mit C<sub>12</sub>—C<sub>22</sub>-Alkylgruppen.

Bevorzugte zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine, wie N-Kokosamidopropylbetain.

Bevorzugte nichtionogene Tenside sind Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl, weiterhin Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga.

Die erfindungsgemäß verwendbaren kationischen Tenside dienen gleichzeitig der Haaravivage. Bevorzugte Substanzen sind Fettalkyltrimethyl- und Difettalkyldimethylammoniumsalze, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyldimethylammoniumchlorid und Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid, sowie Cetylpyridiniumchlorid und Talgalkyltris-(oligooxyalkyl)-ammoniumphosphat.

Als Konsistenzgeber für Emulsionen können beispielsweise Polyolfettsäureester verwendet werden. Übliche Überfettungsmittel sind beispielsweise Fettalkohole, Mineralöle und Lanolin.

Bevorzugte Komplexbildner sind Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Ethylendiamintetraessigsäure und Nitrilotriessigsäure.

Haarpflegende und haaravivierende Komponenten sind beispielsweise Lanolinderivate, Polypeptide, Proteinhydrolysate auf pflanzlicher und tierischer Basis, wie Keratinhydrolysate, Collagenhydrolysate, Sojaproteinhydrolysate und Weizenproteinhydrolysate, deren Umsetzungsprodukte mit Fettsäuren und quaternierte Derivate sowie Saccharide, wie z. B. Glucose. Weiterhin können die erfindungsgemäßen Mittel kationische, anionische, amphotere und nichtionische Polymere enthalten. Bevorzugte Polymere sind quaternisierte Celluloseether, Vinylpyrrolidon-Copolymere, Acrylamid-Dimethyldiallylammoniumchlorid-Copolymere, Vinylacetat-Crotonsäure-Copolymere, Polyacrylsäuren, zwitterionische Polymere gemäß DE-A-39 29 973, Polysiloxane sowie Polyvinylpyrrolidon.

Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Mittel wird in bekannter Weise mit einem Puffersystem eingestellt. Es sind Puffersysteme bevorzugt, die aus Ammoniak und Ammoniumsalzen organischer Säuren, wie beispielsweise Citronensäure, und/oder Ammoniumcarbonat und/oder Ammoniumphosphat bestehen. Weiterhin können Natron- und Kalilauge sowie Amine mit niederen Alkyl- oder Hydroxyalkylketten, wie beispielsweise Mono-, Di- und Triethanolamin, und quartäre Ammoniumhydroxide zur Einstellung des pH-Wertes verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Mittel weisen üblicherweise einen pH-Wert zwischen 2 und 12 auf. Mittel mit einem pH-Wert zwischen 7 und 10, insbesondere zwischen 8 und 10, sind bevorzugt.

Als Verdickungsmittel können beispielsweise Cellulosederivate wie Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, Xanthan-Gum, Guarmehl, Alginate und Polyacrylate verwendet werden.

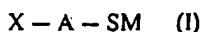
Obwohl die erfindungsgemäßen Mittel bei Verwendung der heterocyclischen Thiole als alleinige Reduktionsmittel praktisch keinen unangenehmen Eigengeruch mehr aufweisen, wünscht der Konsument doch in der Regel parfümierte Produkte. Daher werden die Mittel üblicherweise mit Duftstoffen versehen. Da viele von ihrer Duftnote her geeignete Parfümöle in den erfindungsgemäßen Mitteln nur unzureichend löslich sind, ist es häufig notwendig, spezielle Lösungsvermittler einzusetzen. Solche Lösungsvermittler sind beispielsweise ethoxylierte, gehärtete Rizinusöle und ethoxylierte Fettalkohole.

Um das optische Erscheinungsbild der Mittel zu verbessern, können diesen weiterhin Farbstoffe und Trübungsmittel zugesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Mittel sind für alle üblichen Zubereitungsformen geeignet. Es ist bevorzugt, die Welllösung in Form einer Lotion, einer Creme, eines Gels oder eines Aerosols zu konfektionieren.

Für eine gleichmäßige Wirkung der Mittel ist eine gleichmäßige Verteilung auf dem Haar notwendig. Dies ist beispielsweise dadurch zu erzielen, daß die Verflüssigungstemperatur der als Mikroemulsion oder thermolabiles Gel eingestellten Welllösung so gewählt wird, daß eine Verflüssigung allein aufgrund der Körperwärme eintritt. Dadurch wird eine Tröpfchenbildung an den Haarspitzen vermieden. Es kann daher bevorzugt sein, die erfindungsgemäßen Mittel so zu formulieren, daß ihr Verflüssigungspunkt bei einer Temperatur zwischen etwa 20 und 30°C, und insbesondere bei einer Temperatur von etwa 28°C, liegt. Der gewünschte Verflüssigungspunkt läßt sich in für den Fachmann bekannter Weise durch die Konzentrationen von konsistenzgebenden Komponenten wie beispielsweise ethoxylierten Fettalkoholen, Polyolfettsäureestern, Fettalkoholen und/oder Paraffinen einstellen. So führt zum Beispiel eine höhere Konzentration an ethoxylierten Fettalkoholen üblicherweise zu höheren Verflüssigungspunkten.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Durchführung der reduzierenden Stufe eines Verfahrens zur dauerhaften Verformung von Keratinfasern, insbesondere von menschlichen Haaren, dadurch gekennzeichnet, daß als Reduktionsmittel ein heterocyclisches Thiol der Formel (I),



in der X steht für einen heterocyclischen Rest, der neben mindestens einem Kohlenstoffatom 1–4 Stickstoffatome und/oder 1–2 Sauerstoffatome und/oder 1–2 Schwefelatome im Ring enthält und Substituenten, ausgewählt aus Hydroxy-, Halogen-, Oxo-, Carboxyl-, niederen (C<sub>1</sub>–4) Alkyl- und niederen (C<sub>1</sub>–4) Hydroxyalkyl-Gruppen tragen kann, A für eine Alkylengruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und M für Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder eine Ammoniumgruppe, bei der ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppen mit 1–4 Kohlenstoffatomen ersetzt sind, verwendet wird.

Übliche Dauerwellverfahren bestehen, wie bereits oben erwähnt, aus einem reduktiven Schritt, einer Zwischenspülung und einem oxidativen Schritt (Fixierung). Gewünschtenfalls können die Haare zusätzlich noch einer Vorund/oder einer Nachbehandlung unterzogen werden. Die erfindungsgemäßen Mittel können im Rahmen dieser Behandlung mit allen üblichen Fixier-, Vor- und Nachbehandlungsmitteln kombiniert werden.

Vorbehandlungsmittel dienen zum Schutz der Haare und vergrößern gewünschtenfalls deren Quellfähigkeit. Solche, in der Regel auf Wasser-Basis formulierte, Mittel enthalten üblicherweise oberflächenaktive Substanzen, kationische oder anionische Polymere, Quellmittel, Parfümöle, Lösungsvermittler für Parfümöle, Stoffe zum Einstellen des gewünschten pH-Wertes, egalisierend wirkende Komponenten wie Sorbit oder Glucose und/oder Farbstoffe.

Nachbehandlungsmittel sollen die Quellung des Haares abbauen, das Haar härten, sprödes Haar weicher erscheinen lassen, die Kämmbarkeit verbessern und die statische Aufladbarkeit des Haares herabsetzen. Entsprechende wäßrige Mittel enthalten üblicherweise oberflächenaktive Substanzen, anionische oder kationische Polymere, Rückfettungsmittel, die Haarfestigkeit erhöhende Komponenten, wie beispielsweise die in der deutschen Offenlegungsschrift 36 27 746 beschriebenen Wirkstoffkombinationen aus Aluminium(III)-Salzen und Hydroxydi- oder -tricarbonsäuren, vernetzend wirkende Komponenten, Parfümöle und/oder Lösungsvermittler.

Übliche Bestandteile der wäßrigen Fixierlösungen sind Oxidationsmittel, oberflächenaktive Verbindungen, Stabilisatoren, anionische oder kationische Polymere, Substanzen zur Einstellung des, üblicherweise sauren,

pH-Wertes, Pflegekomponenten, Verdickungsmittel, Parfümöle und/oder Lösungsmittel.

Vorbehandlungsmittel, Welllösung, Fixierlösung und Nachbehandlungsmittel können unabhängig voneinander sowohl kationisch als auch anionisch formuliert werden. Unter einer kationischen Formulierung soll eine solche Lösung verstanden werden, in der nur kationische Polymere und/oder kationische oberflächenaktive Verbindungen enthalten sind, oder in der diese gegenüber anionischen Polymeren und anionischen oberflächenaktiven Verbindungen deutlich überwiegen. Eine entsprechende Definition gilt für die anionischen Formulierungen.

Welllösung, Fixierlösung, Vor- und Nachbehandlungsmittel werden dem Anwender üblicherweise als getrennte Produkte zu Verfügung gestellt. Es ist jedoch auch möglich, die Produkte in einer Mehrkomponentenpackung zu vertreiben, die sowohl Well- und Fixierlösung als auch Vor- und/oder Nachbehandlungsmittel enthält.

Gleichfalls ist es möglich, die Welllösung sowohl als einheitliche Lösung zu formulieren als auch in Form eines Wellaktivators, der das oder die Reduktionsmittel enthält, und einer Basislösung aus Pflegemitteln, Substanzen zur pH-Wert-Einstellung, Stabilisatoren und anderen Hilfsmitteln, die erst unmittelbar vor der Anwendung mit dem Wellaktivator vereinigt wird.

Neu und damit ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind die Verbindungen 4-Hydroxymethyl-1,3-dioxolan-2-yl-methanthiol und 5-Hydroxy-1,3-dioxan-2-yl-methanthiol.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern.

### Beispiele

#### I. Synthesen

##### a) 5-Tetrazolylmethanthiol (analog EP 186 426)

###### i) 5-Benzylthiomethyl-tetrazol

Eine Mischung von 90 g (0,55 Mol) 2-Benzylthio-acetonitril, 195 g (3 Mol) Natriumazid und 161 g (3 Mol) Ammoniumchlorid in 900 ml Dimethylformamid wurde 16 Stunden bei 100°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung in 3 l Eis/Wasser-Gemisch, das mit Salzsäure auf einen pH-Wert von 2 eingestellt war, eingebracht. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 60°C getrocknet. Als Produkt wurden 75,7 g eines farblosen Produktes vom Schmelzpunkt 91–95°C erhalten. Die Ausbeute betrug 67% d. Th.

###### ii) 5-Tetrazolylmethanthiol

In die gerührte Lösung von 60,4 g (2,63 Mol) Natrium in ca. 2 l flüssigem Ammoniak wurden 180 g (0,87 Mol) 5-Benzylthiomethyl-tetrazol eingetragen. Nach 2-stündigem Rühren wurden langsam 900 ml Methanol von Raumtemperatur zugegeben und der Ammoniak in einem starken Stickstoffstrom abgeblasen. Dabei wurde die Lösung langsam auf Raumtemperatur gebracht. Die verbliebene Lösung wurde mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und viermal mit je 800 ml Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der erhaltene Rückstand wurde mit 800 ml siedendem Ethylacetat aufgenommen, vom ungelösten Rest abdekantiert und die Lösung auf ca. 400 ml eingeeengt. Der erhaltene Niederschlag wurde abgesaugt und aus Hexan/Ethylacetat umkristallisiert. Es wurden 36,8 g eines farblosen Feststoffes mit einem Schmelzpunkt von 74–75°C erhalten. Durch weiteres Einengen der Mutterlauge konnten noch weitere 40,0 g an verunreinigtem Produkt mit einem Schmelzpunkt von 66–68°C erhalten werden, das nicht weiter aufgearbeitet wurde.

##### b) 3-Mercaptomethyl-1H-1,2,4-triazolin-5-on (analog Khim. Geterotsikl. Soedin 1970 (7), 991)

Zu der gerührten Lösung von 80,0 g (0,68 Mol) 2,4-Thiazolidindion in 500 ml Methanol wurden bei Raumtemperatur unter Argon-Atmosphäre 34,2 g Hydrazinhydrat (0,68 Mol) zugegeben. Nach 5-stündigem weiteren Rühren wurde der pH-Wert der Mischung mit verdünnter Salzsäure auf 4,0 eingestellt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und in 250 ml Methanol suspendiert. Nach Zugabe von 3 g p-Toluolsulfonsäure wurde die Suspension 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag abgesaugt und mit wenig 1,2-Dimethoxyethan gewaschen. Es wurden 39,4 g (44% der Th.) eines farblosen Produktes mit einem Schmelzpunkt von 218–220°C erhalten.

##### c) 4-Hydroxymethyl-1,3-dioxolan-2-ylmethanthiol

###### i) 2-Acetylthiomethyl-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolan

Eine Mischung aus 77,5 g (0,39 Mol) 2-Brommethyl-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolan, hergestellt nach dem in J. Chem. Soc. (C) 1966, 208 beschriebenen Verfahren, 49,1 g (0,39 Mol) Kaliumthioacetat und 1 g Tetrabutylammoniumiodid wurde mit 120 ml Diethylen glykoldimethylether 14 Stunden bei 80°C gerührt. Die Mischung wurde nach dem Abkühlen in 400 ml Wasser gegossen. Sodann wurde dreimal mit je 300 ml Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingedampft. Der Rückstand wurde destilliert. Es wurden 48,2 g 2-Acetylthiomethyl-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolan (Brechungsindex:  $n_D^{20} = 1,5010$ , Siedepunkt: 120–122°C bei 0,1 mbar) erhalten. Die Ausbeute betrug 64% d. Th.

###### ii) 4-Hydroxymethyl-1,3-dioxolan-2-ylmethanthiol

47 g 2-Acetylthiomethyl-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolan (0,24 Mol) wurden in einer Mischung aus 26 ml Methanol und 44 ml 5n Natronlauge gelöst und 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Methanol bei 20°C mit einem Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wurde mit konzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von 5,0 eingestellt und dann 4 mal mit je 200 ml Ethylacetat extrahiert. Nach dem Trocknen über



Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand chromatographiert (Kieselgel (Merck); Elutionsmittel: Dichlormethan mit 2% Methanol). Nach dem Eindampfen der Hauptfraktion wurden 23,8 g (67% d. Th.) einer hellgelben, fast geruchlosen Flüssigkeit mit einem Brechungsindex  $n_D^{20} = 1,5013$  erhalten.

#### d) 4-Hydroxymethyl-1,3-dioxolan-2-ylmethanthiol/5-Hydroxy-1,3-dioxan-2-ylmethanthiol

Die Mischung dieser isomeren Verbindungen wurde analog zu c) aus einem entsprechenden Isomerengemisch von 2-Brommethyl-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolan und 2-Brommethyl-5-hydroxy-1,3-dioxan hergestellt, das durch Reaktion von Glycerin mit Bromacetaldehyd-dimethylacetal, synthetisiert nach dem in J. Chem. Soc. (C) 1966, 208 beschriebenen Verfahren, erhalten wurde. Der Siedepunkt der Mischung lag bei 112–117°C (7 mbar), der Brechungsindex bei  $n_D^{20} = 1,4989$ . Die Trennung der Isomeren kann durch übliche, dem Fachmann bekannte Verfahren (HPLC, chirale Säule) erfolgen.

#### e) 2-Mercaptomethyl-pyridin-N-oxid

##### i) 2-Chlormethyl-pyridin-N-oxid (analog J. Het. Chem. 16, 333 (1979))

Zu einer gerührten Suspension von 82 g (0,5 Mol) 2-Chlormethyl-pyridinhydrochlorid und 71 g wasserfreiem Natriumsulfat in 2 l Chloroform wurde bei Raumtemperatur langsam eine Lösung von 400 g (0,75 Mol) einer 32,6 %igen 3-Chlorperbenzoesäure in 3 l Chloroform zugetropft. Die Suspension wurde nach 3-tägigem Rühren mit 1,5 l gesättigter Kaliumcarbonatlösung verrührt und filtriert. Der Niederschlag wurde mit Chloroform gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden nacheinander mit je 2 l gesättigter Kaliumcarbonatlösung und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Es wurden 63 g (88% d. Th.) eines farblosen Produktes mit einem Schmelzpunkt von 68–71°C erhalten.

##### ii) S-(1-Oxido-2-pyridylmethyl)-isothiuroniumchlorid (analog Synthesis 1971, 140)

Eine Mischung aus 73 g (0,51 Mol) 2-Chlormethyl-pyridin-N-oxid und 42,7 g (0,56 Mol) Thioharnstoff wurde mit 600 ml 2-Propanol 4 Stunden unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 5°C wurde der ausgefallene Niederschlag abfiltriert, mit 100 ml 2-Propanol zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur scharf abgesaugt. Es wurden 86,3 g (77% d. Th.) eines fast farblosen Produktes mit einem Schmelzpunkt von 193–195°C erhalten.

##### iii) 2-Mercaptomethyl-pyridin-N-oxid-hydrochlorid (analog Eur. J. Med. — Chim. Ther. 18(6), 515 (1983))

Die Lösung von 15,1 g (0,068 Mol) S-(1-Oxido-2-pyridylmethyl)-isothiuroniumchlorid und 4 g (0,1 Mol) Natriumhydroxid in 20 ml Wasser wurde 1 Stunde lang unter Argon-Atmosphäre zum Sieden erhitzt. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde die Lösung zuerst mit Trockeneis auf einen pH-Wert von 8,2, dann mit konzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von 3,95 eingestellt. Die Lösung wurde dann sechsmal mit je 200 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Es wurden 7,7 g der freien Base (80% d. Th.) in Form eines gelblichen Öls erhalten. Dieses Öl wurde mit 500 ml siedendem Diethylether aufgenommen. Nach dem Abdekantieren von einem kleinen Rest eines braunen Harzes wurde die Lösung nach dem Abkühlen mit 200 ml mit Chlorwasserstoffgas gesättigtem tert. Butylmethylether versetzt. Nach einstündigem Rühren wurde der gebildete Niederschlag abgesaugt. Es wurden 5,7 g (47% d. Th.) eines gelblichen Feststoffes mit einem Schmelzpunkt von 96–100°C erhalten.

## II. Wellversuche

Bei Untersuchungen zur Bestimmung des Wellvermögens nach den dem Fachmann bekannten Methoden wurde gefunden, daß die Welleistungen der erfindungsgemäßen Wellösungen in der gleichen Größenordnung liegen, wie die Welleistungen entsprechender Wellösungen mit Thiomilchsäure.

## III. Anwendungsbeispiele

Die Mengenangaben in den Beispielen sind in allen Fällen Gewichts-%.

### a: Wellösungen

#### Beispiel 1

5-Tetrazolylmethanthiol	8,0
Ammoniak (25%ige Lösung)	6,4
N-Kokosamidopropylbetain	3,0
Nitrilotriessigsäure	0,3
Ammoniumcarbonat	3,0
Kollagenhydrolysat	0,5
Quaternium 41 <sup>1)</sup>	0,5
Parfümöl	q.s.
Wasser	ad 100

<sup>1)</sup> Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylamid-Copolymer (Merquat®550; MERCK & CO)

## Beispiel 2

	3-Mercaptomethyl-5-hydroxy-1H-1,2,4-triazol	3,4
5	Thioglykolsäure	8,0
	Ammoniak (25%ige Lösung)	6,7
	Nitrilotriessigsäure	0,3
	Ammoniumcarbonat	3,0
	Kollagenhydrolysat-Kokosfettsäure-Kondensat	3,0
10	Hydriertes Rizinusöl	2,0
	Parfümöl	q.s.
	Wasser	ad 100

15

## Beispiel 3

	2-Mercaptomethyl-1,3-dioxolan	3,4
	Thioglykolsäure	8,0
20	Ammoniak (25%ige Lösung)	6,7
	Nitrilotriessigsäure	0,3
	Ammoniumcarbonat	3,0
	Kollagenhydrolysat-Kokosfettsäure-Kondensat	3,0
	Hydriertes Rizinusöl	2,0
25	Parfümöl	q.s.
	Wasser	ad 100

## Beispiel 4

30	2-Mercaptomethylpyridin-N-oxid	3,0
	Thioglykolsäure	8,0
	Ammoniak (25%ige Lösung)	9,3
	Ammoniumcarbonat	3,0
35	Hydriertes Rizinusöl	2,0
	Kollagenhydrolysat	0,5
	Quaternium 40 <sup>2)</sup>	0,5
	Hydroxyethylcellulose	0,5
	Hydroxyethandiphosphonsäure	0,3
40	Parfümöl	q.s.
	Wasser	ad 100
	<sup>2)</sup> Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid) (Merquat®100; MERCK)	

45

## Beispiel 5

	5-Mercaptomethyl-2-furancarbonsäure	3,0
50	Thioglykolsäure	8,0
	Ammoniak (25%ige Lösung)	9,3
	Ammoniumcarbonat	3,0
	Hydriertes Rizinusöl	2,0
	Kollagenhydrolysat	0,5
55	Quaternium 40 <sup>2)</sup>	0,5
	Hydroxyethylcellulose	0,5
	Hydroxyethandiphosphonsäure	0,3
	Parfümöl	q.s.
60	Wasser	ad 100

65

## Beispiel 6

4-Hydroxymethyl-1,3-dioxolan-2-yl-methanthiol	8,0	
Ammoniak (25%ige Lösung)	6,3	
Nitrilotriessigsäure	0,3	5
Ammoniumcarbonat	3,0	
Hydriertes Rizinusöl	5,0	
Kollagenhydrolysat	1,0	
Natriumlauryl ethersulfat	3,8	10
Propan/Butan	3,5	
Parfümöl	q.s.	
Wasser	ad 100	

## b: Fixierlösungen

## Beispiel 1

Natriumlauryl ethersulfat	4,8	20
Xanthan-Gum	0,3	
Citronensäure	0,1	
Kaliumbromat	3,5	
Kollagenhydrolysat	0,5	
Hydroxycetylhydroxyethyl dimethylammoniumchlorid	0,5	25
Parfümöl	q.s.	
Wasser	ad 100	

## Beispiel 2

Hydriertes Rizinusöl	4,0	
Nitrilotriessigsäure	0,3	35
Xanthan-Gum	0,1	
Wasserstoffperoxid (50%ig)	6,0	
Kollagenhydrolysat	0,4	
Quaternium 41	2,0	
Natronlauge (45%ig)	0,8	40
Parfümöl	q.s.	
Wasser	ad 100	

## Patentansprüche

1. Verwendung von wäßrigen Mitteln zur Durchführung der reduzierenden Stufe eines Verfahrens zur dauerhaften Verformung von Keratinfasern, insbesondere von menschlichen Haaren, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Reduktionsmittel ein heterocyclisches Thiol der Formel (I),

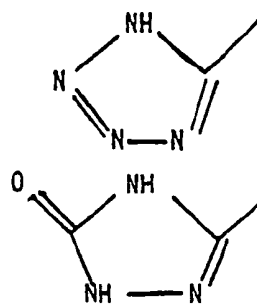
X — A — SM (I)

in der X steht für einen heterocyclischen Rest, der neben mindestens einem Kohlenstoffatom 1—4 Stickstoffatome und/oder 1—2 Sauerstoffatome und/oder 1—2 Schwefelatome im Ring enthält und Substituenten, ausgewählt aus Hydroxy-, Halogen-, Oxo-, Carboxyl-, niederen (C<sub>1</sub>—4) Alkyl- und niederen (C<sub>1</sub>—4) Hydroxyalkyl-Gruppen tragen kann, A für eine Alkylengruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und M für Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder eine Ammoniumgruppe, bei der ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppen mit 1—4 Kohlenstoffatomen ersetzt sind, enthalten.

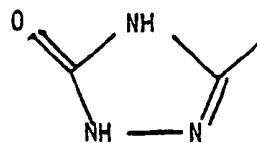
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das heterocyclische Ringsystem X in Formel (I) 5 bis 7, insbesondere 5 oder 6 Atome, im Ring enthält.

3. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Ringsystem X ausgewählt ist aus Ringsystemen gemäß Formeln (II) bis (IX):

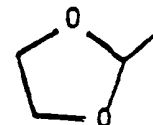
(II) Tetrazol-5-yl



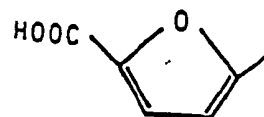
(III) 1H-1,2,4-Triazolin-5-on-3-yl



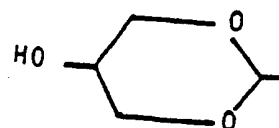
(IV) 1,3-Dioxolan-2-yl



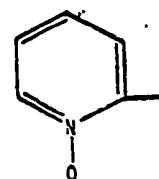
(V) 2-Furancarbonsäure-5-yl



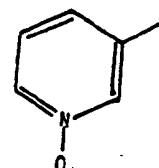
(VI) 5-Hydroxy-1,3-dioxan-2-yl



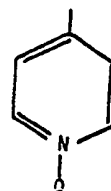
(VII) Pyridin-N-oxid-2-yl



(VIII) Pyridin-N-oxid-3-yl



(IX) Pyridin-N-oxid-4-yl



4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß A eine Methylengruppe ist.  
 5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß M Wasserstoff ist.  
 6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Reduktionsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus den Verbindungen 5-Tetrazolylmethanthiol, 3-Mercaptomethyl-5-hydroxy-1H-1,2,4-triazol, 2-Mercaptomethyl-1,3-dioxolan, 5-Mercaptomethyl-2-furancarbonsäure, 4-Hydroxymethyl-1,3-dioxolan-2-yl-methanthiol, 5-Hydroxy-1,3-dioxan-2-yl-methanthiol und 2-Mercaptomethylpyridin-N-oxid besteht.  
 7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Ringsystem X ausgewählt ist aus Ringsystemen gemäß Formeln (II), (III), (VII), (VIII) und (IX).  
 8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das wäßrige Mittel die Verbindung der Formel (I) in Mengen von 1 bis 25 Gew.-%, insbesondere von 2 bis 15 Gew.-%, bezogen auf

das gesamte Mittel, enthält.

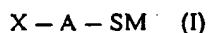
9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel eine weitere Mercapto-Verbindung als Reduktionsmittel enthält.

10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Mercapto-Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe Thioglykolsäure, Thiomilchsäure, 3-Mercaptopropionsäure, Cystein, den physiologisch verträglichen Salzen und Estern dieser Säuren, Cysteamin, Mercaptoethanol, Thioglycerin und anorganischen Sulfiten.

11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Mercapto-Verbindung Thioglykolsäure oder ein Alkali- oder Ammoniumsalz der Thioglykolsäure ist.

12. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das wäßrige Mittel einen pH-Wert von 2—12, insbesondere von 8—10, aufweist.

13. Verfahren zur Durchführung der reduzierenden Stufe eines Verfahrens zur dauerhaften Verformung von Keratinfasern, insbesondere von menschlichen Haaren, dadurch gekennzeichnet, daß als Reduktionsmittel ein heterocyclisches Thiol der Formel (I),



in der X steht für einen heterocyclischen Rest, der neben mindestens einem Kohlenstoffatom 1—4 Stickstoffatome und/oder 1—2 Sauerstoffatome und/oder 1—2 Schwefelatome im Ring enthält und Substituenten, ausgewählt aus Hydroxy-, Halogen-, Oxo-, Carboxyl-, niederen ( $C_{1-4}$ ) Alkyl- und niederen ( $C_{1-4}$ ) Hydroxyalkyl-Gruppen tragen kann, A für eine Alkylengruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und M für Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder eine Ammoniumgruppe, bei der ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppen mit 1—4 Kohlenstoffatomen ersetzt sind, verwendet wird.

14. 4-Hydroxymethyl-1,3-dioxolan-2-yl-methanthiol.

15. 5-Hydroxy-1,3-dioxan-2-yl-methanthiol.

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)